

INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE SUR LA CINETIQUE DE
FORMATION DU TITANATE DE BARYUM PAR REACTION SOLIDE-SOLIDE

J.P.Lecompte (*), B. Guilhot (*), O.Olivo (**)
J.C.Mutin (**), A.Beauger (***)

*Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Département
de Chimie Physique des Processus Industriels, 158 cours Fauriel,
42023 Saint-Etienne Cedex 02

**Faculté des Sciences Mirande, Laboratoire Réactivité des Solides,
B.P.138, 21004 Dijon Cedex

***THOMSON L.C.C. Saint-Apollinaire

INTRODUCTION

Les études consacrées à la synthèse, par réaction solide-solide, du titanate de baryum (BaTiO_3) (1,2,3,4), ont montré l'importance des propriétés physicochimiques des solides initiaux (BaCO_3 et TiO_2) sur les propriétés du titanate obtenu. Lors de l'élaboration de céramiques diélectriques, il est en effet nécessaire d'éviter la formation de phases intermédiaires (Ba_2TiO_4 , BaTi_4O_9 ,...), qui nuisent à leurs propriétés diélectriques (5). La présence de ces phases peut être liée à une maîtrise imparfaite des nombreux paramètres influant sur la cinétique de la réaction (6,7,8).

Le rôle de deux de ces paramètres : les traitements mécaniques et la nature de l'atmosphère gazeuse, fait l'objet de ce travail.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Analyse thermique différentielle (A.T.D.)

L'appareil utilisé est un analyseur thermique "PERKIN-ELMER DTA 1700" dont l'élément chauffant permet d'atteindre des températures voisines de 1500°C . Les essais sont effectués sous atmosphère contrôlée et balayage de gaz (air, dioxyde de carbone) à la vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{mn}$ et sur une masse d'échantillon de 40 mg.

2. Analyse radiocristallographique à haute température :

Cette étude a été réalisée sur un ensemble de diffraction de Rayons X "SIEMENS 500" couplé à un ordinateur "DEQ PDP 11/23". Le diffractomètre est équipé d'une chambre haute température "ANTON PAAR" avec un barreau de platine comme élément chauffant, commandé et régulé jusqu'à 1300°C par le ordinateur grâce à un thermocouple platine-platine rhodié 10%. L'étanchéité de la chambre est assurée par des fenêtres en Beryllium ce qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée.

Cette installation est équipée d'un compteur linéaire de rayons X "ELPHYSE" permettant de faire des analyses rapides.

A chaque isotherme, un diffractogramme est effectué en quelques minutes. La vitesse de programmation de température entre chaque palier est de l'ordre de 30 à $40^\circ\text{C}/\text{mn}$, afin d'être le plus proche possible des conditions expérimentales de l'A.T.D.

3. Mélanges et Broyages :

Les mélanges des solides initiaux sont effectués au TURBULA pendant trois heures dans des pots plastiques contenant 400 g de billes d'oxyde de zirconium, 200 cm^3 d'eau et 100 g de poudre ; les échantillons sont ensuite séchés à l'étuve 24 heures à 110°C .

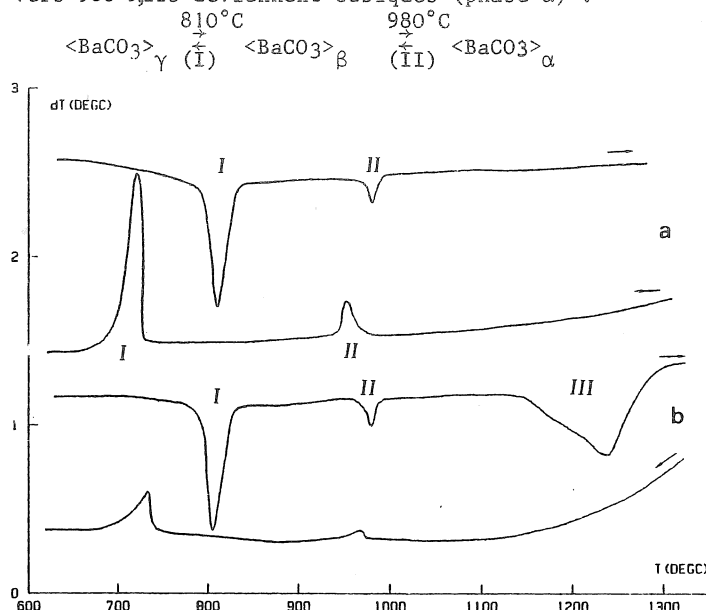
Les broyages ont été réalisés à l'attriteur "NETZSCH" utilisant

9 kg 700 de billes d'oxyde zirconium, 800 g de matière sèche et 800 g d'eau. La vitesse du rotor a été fixée à 350 tr/mn. La barbotine est ensuite séchée à l'étuve 24 heures à 110°C.

SOLIDES INITIAUX

. Le carbonate de baryum (BaCO_3).

BaCO_3 existe sous trois formes allotropiques. A la température ambiante, les cristaux sont orthorhombiques (phase γ ou whiterite); à partir de 810°C ils se transforment en phase β (hexagonale) et enfin vers 980°C, ils deviennent cubiques (phase α):



Pour notre étude, nous avons utilisé un carbonate de baryum d'origine industrielle. L'analyse par diffraction des RX indique que l'on est en présence de la phase γ (whiterite). Des impuretés (S:1% et Sr:0,25%) sont détectées par fluorescence X.

figure 1 : thermogrammes du carbonate de baryum

a : sous balayage de CO_2 ; b : sous balayage d'air.

Les thermogrammes obtenus par A.T.D. sous balayage de CO_2 et d'air sont rassemblés sur la figure 1.

. sous balayage de CO_2 , (figure 1a), nous notons la présence de deux phénomènes endothermiques I et II associés aux transformations polymorphiques de BaCO_3 réversibles.

. sous balayage d'air, nous observons également les transformations I et II aux mêmes températures, par contre l'apparition d'un phénomène endothermique (III) important signale la décarbonation partielle du solide (fig. 1b).

Il semble selon HACKSPILL et WOLF que cette décomposition soit associée à la formation d'un eutectique dont la composition est voisine de BaO , 2BaCO_3 . A partir de ces thermogrammes, nous avons déterminé les enthalpies de transformation $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ qui sont respectivement de 3,2 Kcal/mole et 0,4 Kcal/mole.

. L'oxyde de titane (TiO_2)

TiO_2 existe sous deux formes : l'anatase et le rutile.

La transformation anatase-rutile est exothermique et irréversible. Pour cette recherche, nous avons employé la phase rutile stable dans le domaine de température étudié.

INFLUENCE DU BROYAGE ET DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE

Le carbonate de baryum et l'oxyde de titane sont préparés dans un rapport stoechiométrique suivant le protocole opératoire décrit précédemment.

Les thermogrammes, figure 2, présentent plusieurs effets thermiques I, II, IV, V.

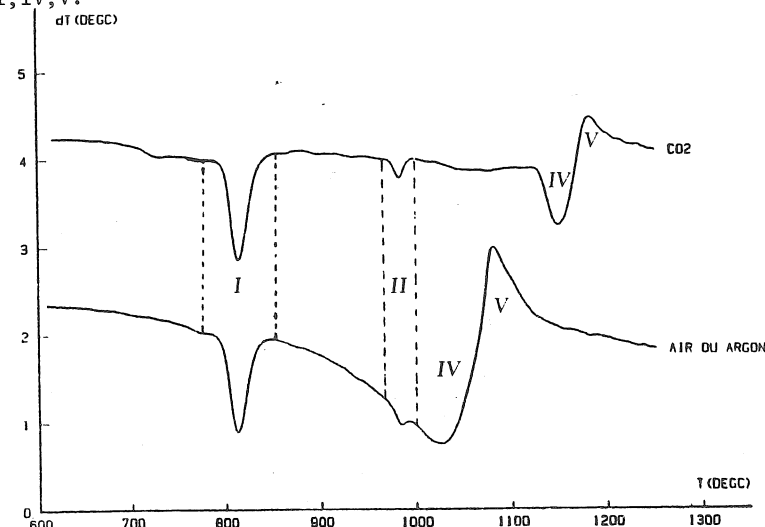


figure 2 : Thermogrammes A.T.D. sous CO_2 , air et argon d'un mélange obtenu au Turbula.

Les pics endothermiques I et II (810 et 980°C) sont provoqués par les transformations polymorphiques de BaCO_3 .

Un phénomène exothermique (V), vers 1070°C, à notre connaissance n'est pas mentionné dans la littérature, peut avoir plusieurs origines:

- une oxydation
- le passage d'un état métastable à un état stable (par exemple : une cristallisation)
- une précipitation de phase.

Le phénomène IV, compris entre 700°C et 1000°C, est associé à la réaction entre BaCO_3 et TiO_2 .

Sur des poudres cobroyées à l'attriteur, nous remarquons que le broyage ne modifie pas les cinétiques des transformations polymorphiques de BaCO_3 .

La durée du broyage ne modifie pas l'ensemble des phénomènes thermiques (fig.3).

Lorsque les cuissons sont réalisées sous pression de dioxyde de carbone, on remarque une modification importante des thermogrammes.

Un pic supplémentaire (VI) endothermique apparaît vers 730°C avant la transformation $\gamma \rightarrow \beta$ du BaCO_3 (fig.4). Par contre, les pics (IV) et (V) ont fortement diminués.

Comme précédemment, le broyage ne modifie pas les températures des transformations allotropiques de BaCO_3 .

La durée du broyage accentue les différences entre les cuissons sous air et sous pression de dioxyde de carbone : augmentation du pic endothermique (VI) et diminution puis disparition des pics (IV) et (V).

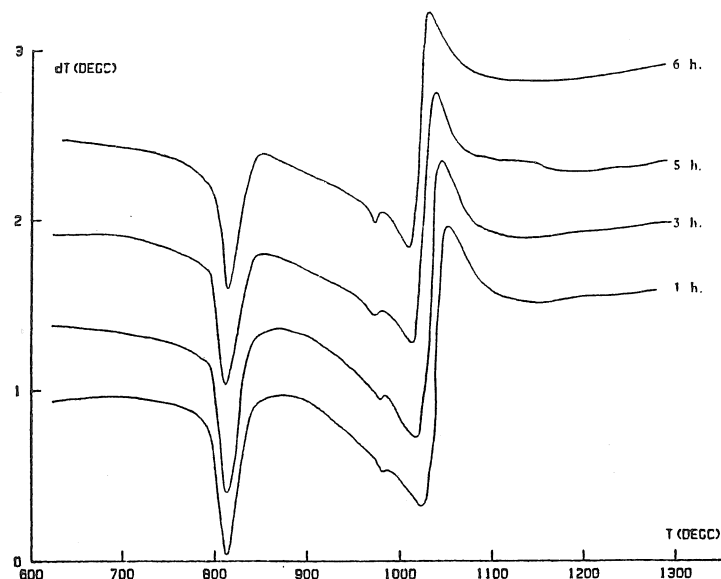


figure 3 : Influence de la durée de broyage à l'attriteur sur les thermogrammes A.T.D. obtenus sous balayage d'air.

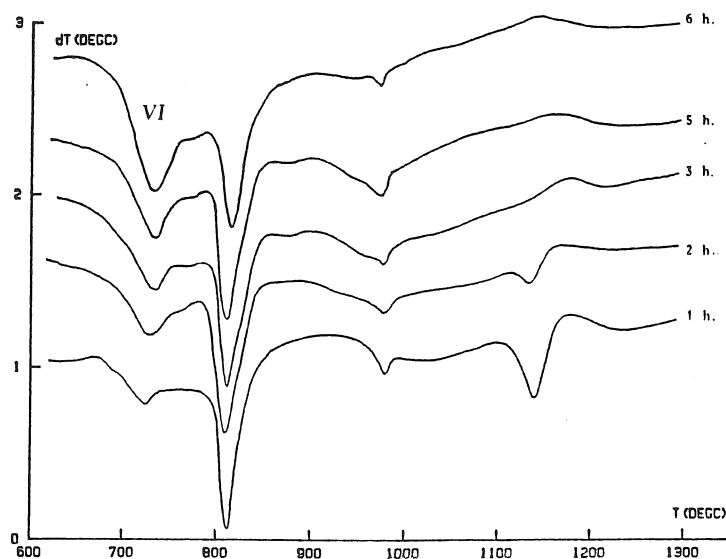


figure 4 : Influence de la durée de broyage à l'attriteur sur les thermogrammes A.T.D. obtenus sous balayage de dioxyde de carbone.

Influence de la pression de dioxyde de carbone.

Nous venons de montrer que la nature de l'atmosphère gazeuse modifiait considérablement la réaction entre BaCO_3 et TiO_2 ; sur un mélange broyé 3 heures à l'attriteur, nous avons effectué des cuissons sous différentes compositions gazeuses (fig.5).

L'augmentation de la teneur en CO_2 provoque :

- une augmentation du pic VI dès 5% de CO_2 ,
- une diminution progressive des pics IV et V.

Pour les mélanges supérieurs à 50% de CO_2 , les thermogrammes sont identiques à celui obtenu sous CO_2 pur. Si nous réalisons une analyse sous air en atmosphère statique, nous obtenons un thermogramme qui se rapproche de celui d'un mélange à 20% de CO_2 .

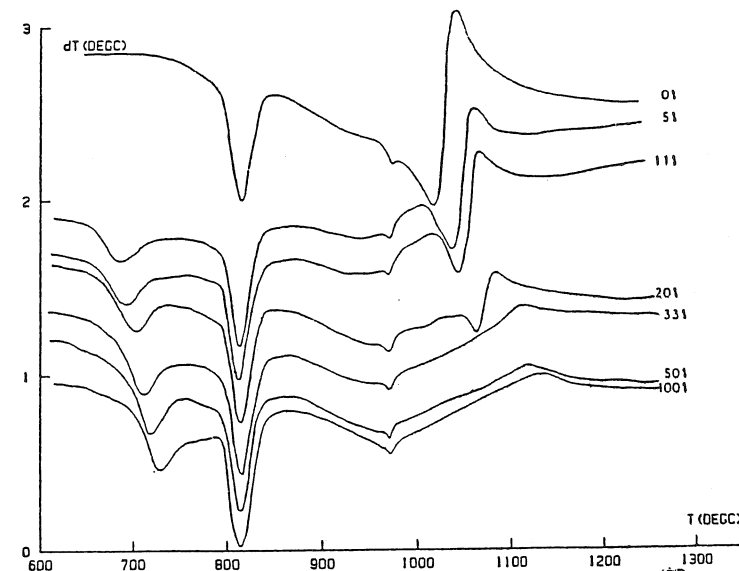


figure 5 : Influence du pourcentage de CO_2 sur les thermogrammes A.T.D. obtenus sous balayage d'un mélange de dioxyde de carbone et d'air.

DISCUSSION ET CONCLUSION.

Au cours de cette étude, nous avons montré qu'il y avait parfois synergie entre les effets provoqués par le broyage et la nature de l'atmosphère gazeuse au cours de la synthèse du titanate de baryum. En effet, en fonction de ces deux paramètres, le carbonate de baryum ne réagit pas sous la même forme avec l'oxyde de Titane.

. Sous air ou sous atmosphère inerte, BaCO_3 réagit sous ses trois formes allotropiques (γ, β, α) avec une faible proportion sous la forme γ .

. Sous pression de CO_2 , et non broyé, la réaction a lieu avec la forme α . Le broyage à l'attriteur provoque une réaction avec la forme γ .

L'analyse radiocristallographique (fig.6,7) de l'évolution thermique des différentes phases de la réaction confirme certains résultats d'A.T.D., notamment que la présence de CO_2 ralentit la formation de BaTiO_3 .

Sous air, on remarque la formation puis la disparition de Ba_2TiO_4 dans un domaine de température correspondant au pic IV A.T.D. Sous CO_2 , nous ne décelons pas la présence de cette phase, cependant le pic

correspondant à la transformation $\text{BaCO}_3\gamma \rightarrow \text{BaCO}_3\beta$ est fortement modifié.

Après la transformation complète de BaTiO_3 on remarque, sous air, une diminution de l'intensité des raies de BaTiO_3 ; ce phénomène existe aussi sous pCO_2 mais à des températures plus élevées.

Il semble correspondre à la température de la transformation exothermique V en A.T.D.

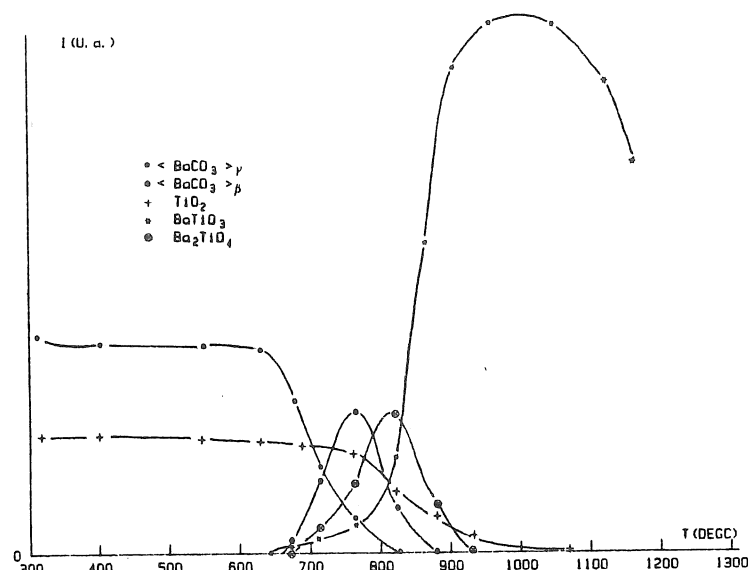


figure 6 : Analyse radiocrystallographique sous balayage d'air d'un mélange obtenu au Turbula.

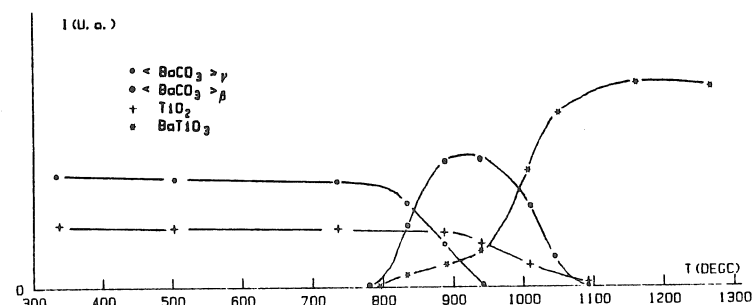


figure 7 : Analyse radiocrystallographique sous balayage de CO_2 d'un mélange obtenu au Turbula.

Malgré des différences importantes sur les cinétiques de synthèse, des essais de mesures électriques réalisées sur des céramiques (condensateurs de type II préparées à partir de titanates synthétisés sous CO_2 et sous air à 1100°C pendant 2 heures) ne révèlent pas de modification notable des caractéristiques $\epsilon(T)$ et $\text{tg } \delta(T)$.

Des essais complémentaires seront nécessaires pour confirmer ces résultats.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1 Haussonne J.M., Aigoin P., Desgardin G., Raveau B., Colloq. Int. Nouv. Orien. Comp. Pa., Mat. Tech., p 167, 1982.
- 2 Suzuki A. Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku, vol 62, p 336, 1967.
- 3 Gavoglio M., Beruto D., Ceramics International, vol 10, n°4, p 132, 1984.
- 4 Ishii T., Furuichi R., Nagasawa T., Yokoyama K., Journal of Thermal Analysis, vol 19., p 467, 1980.
- 5 Beauger A., thèse de 3ème cycle, Dijon 1979.
- 6 Amin A., Spears M., Kulwicki B., Journal of American Society, vol 66, n°10, p 733, 1983.
- 7 Tagawa H., Ohashi J., Yokohama, Kokuritsu Daigaku Kankyo Kagaku, vol 10, n°1, p 67, 1983.
- 8 Kubo T., Kato M., Fujita T., Kogyo Kagaku Zasshi, vol 70, p 847, 1967.